



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

➤ **Bouras Souad**

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

*Etude Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des
chalcogénures de béryllium
BeX (X = S, Se, Te).*

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . BOUMIA LAKHDAR	MCA	Centre Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^r . HADJ ZOUBIR MILOUD	MA(A)	Centre Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^r . BOUCHAREF MOHAMED	MCB	Universitaire de Media

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Je remercie vivement Monsieur **Hadj Zoubir Miloud** Maître assistant aux centre universitaire de tissemsilt pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Boumia Lakhdar**, Maître de Conférences aux centre universitaire de tissemsilt, d'avoir accepté de présider le Jury de cette mémoire.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Boucharef Mohamed**, Maître de Conférences à l'Université de de Media, d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je remercie le bon *dieu* de m'avoir donner la force et le courage nécessaire afin d'accomplir mes études.*

Dédicace

Je dédie ce travail

A MON PÈRE

*Aucune dédicace ne serait exprimer l'amour,
l'estime, le respect que j'ai toujours eu pour toi.
Rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et
nuit pour mon éducation et mon bien être.*

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE

*Tu représentes pour moi le symbole de sacrifice
et la bonté par excellence, la source de tendresse
et l'exemple du dévouement qui
n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour
moi.*

*Mes frères et à Mes sœurs
Qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de
persévérance, de courage et de générosité.*

A Mon Mari Med yassine .

Et

Mon fils med iyad.

A Mes Chère Amis .

*A tout ceux qui ont conti bue a la realisation de
ce travail .*

SOMMAIRE

Remercîment.....	I
Dédicace.....	II
Liste des figures.....	IIV
Liste des tableaux.....	IX
Indroduction générale.....	1
Rference(introduction générale).....	2
CHAPITRE 1: PRÉSENTATION ET ORIGINALITÉ DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS	
Introduction.....	04
Référence (introduction).....	06
I.1.L'intérêt des semi-conducteurs	07
I.2. Conducteur-Isolants-Semi-conducteurs	07
<i>I.2.1 Conducteurs.....</i>	07
<i>I.2.2 Isolant</i>	08
<i>I.2.3 Semi-conducteur</i>	08
I.3. Diagramme de bandes d'énergie	08
1.4. Gap direct et gap indirect	09
1.5. Propriétés étésoptiques des semi-conducteurs	09
<i>1.5.1. Excitons</i>	11
<i>1.5.2. Conductivité électrique</i>	11
<i>1.5.3. Conductivité thermique</i>	12
<i>Structure cristalline</i>	12
<i>Structure Zinc blend</i>	12
<i>Structure type chlorure de cesium CsCl</i>	12
<i>Structure type chlorure de sodium NaCl.....</i>	13
<i>Structure type Wurtzite</i>	14

I.6. Etude sur les alliages semi-conducteurs.....	14
<i>I.6.1. Classification des alliages</i>	14
1.7 Propriétés électronique	15
<i>I.7.1. Constante du réseau de l'alliage ternaire</i>	15
<i>I.7.2. Gaps d'énergie de l'alliage $A_xB_{1-x}CO$</i>	15
1.8. Les propriétés structurales des alliages semi-conducteurs.....	19
<i>I.8.1. structure cristalline</i>	19
<i>I.8.2. Propriétés de liaisons</i>	19
<i>I.8.3. Longueurs de liaisons dans les alliages ternaires</i>	20
<i>I.8.4. Module de compression dans les alliages</i>	20
1.9. Les chalcogénures de béryllium.....	21
Conclusion.....	21
Référence (chapitre I)	23

CHAPITRE II: la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFI')

Introduction.....	27
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	28
II.2. Approximation de Hartree.....	29
II.3. Approximation de Hartree-Fock.....	30
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	32
II.5. Approximation de la densité locale (LDA).....	37
<i>Gaz homogène d'électrons</i>	38
<i>Energie cinétique</i>	38
<i>Energie d'échange</i>	39
<i>Energie de corrélation</i>	39
II.6. LSDA.....	40
II.7. La self-consistance dans le calculs de la DFT.....	42
Référence (chapitre II).....	44

CHAPITRE III:method de calculFP-LMTO

Introduction	46
II. 1.Instructions de base.....	47
III.2.Fonction de base	47
III.3.SphèresMuffin-tin	48
III.4.Transformée de Fouriesr de la Pseudo LMTOs.....	50
III.S.Fonctions lisses de Hankel de base«Smooth Hankel fonctions».....	52
III. 5.1Propriétés de base	53
III.5.2.Formalismes des fonctions de Hankel lissées	54
III.5.3.Le savantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	55
III. 6.Augmentations dans la méthode.....	57
III.7.Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	58
III.8.La contribution d'échange et de corrélation.....	59
III.9. Les fonctions d'onde	60
III.9.Calcul de la densité de charge.....	60
III-10.1.Densité du cœur.....	61
III. 11.Harmoniques sphériques	62
III. 12.Augmentation LAPW etLMTO.....	63
III. 13.Avantages et inconvenient de la métho de LMTO	64
Référence (chapitre III).....	67

CHAPITREIV:Résultats et interprétation

IV.1.Etude des propriétés structurales des chalcogénures de béryllium BeX.....	69.
IV.1.1. Introduction.....	69
IV.1.2.Détails de calcul.....	72
IV.1.3.Structure cristallographique	73
IV.1.3.1.Zinc blend.....	73
IV.1.3.2.La phase rocksalt NaCl	73
IV.1.4.les propriétés structurales.....	74

<i>IV.1.5.Résultats</i>	75
<i>IV.1.5.1.Sélénium de béryllium Bese</i>	75
<i>IV.1.5.2.soufre de béryllium Bes</i>	77
<i>IV.1.5.3.Tellure de béryllium BeTe</i>	77
IV. 2.Propriétés électronique	79
<i>IV.2.1.Structure de bands</i>	79
<i>IV.2.2.Densité d'états électroniques</i>	82
Conclusion Générale	85
Références(chapitre IV)	87
Résumé	88

LISTE DES FIGURES

N° Figure	PAGE	
Figure(I.1)	schéma simplifié de la structure de bandes d'un Semi-conducteur	8
Figure(I.2)	création des excitons lors de l'absorption des photo d'énergie Supérieure au gap du semi-conducteur	10
Figure(I.3)	schéma simplifier de structure de bandes directe(a) et indirecte (b) .	10
Figure(II.1)	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de Densité.	43
Figure(III.1)	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (ligne continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.	54
Figure (III-2) :	la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.	56

Figure (III.3)	une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	64
	Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret).	
	L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO	
	et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques	
	(lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions	
	numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.	
Figure (4.1)	<i>Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées</i>	71
	<i>(Figure extraite de la référence [14]).</i>	
Figure (4.2)	<i>Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurants sur le schéma sont indiquées</i>	71
	<i>à droite de la figure (Figure extraite de la référence [14]).</i>	
Figure (IV-1)	Représentation des structure ; a) zinc blende, b) NaCl	73
Figure (IV.1)	Variation de l'énergie totale de BeSe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume	76
Figure (IV.5)	Variation de l'énergie totale de BeS (zinc blende et NaCl) en fonction du volume .	77
Figure (IV.6)	Variation de l'énergie totale de BeTe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume	78

Figure (IV.4)	structure de bande de BeSe.	80
Figure(IV.5)	structure de bande de BeS.	80
Figure(IV.6)	structure de bande de BeTe.	81
Figure (IV.7)	<i>Densités d'états électroniques totale pour le composé BeSe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.</i>	83
Figure (IV.8)	<i>Densités d'états électroniques totale pour le composé BeS (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.</i>	83
Figure(IV-8)	<i>Densités d'états électroniques totale pour le composé BeTe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.</i>	84

LISTE DES TABLEAUX

N°	TABLEAU	PAGE
Tableau (IV.1)	Propriétés structurales de BeSe , dans les structures Zincblende.	75
Tableau (IV.2)	Propriétés structurales de BeS , dans les structures Zinc blende.	76
Tableau (IV.3)	Propriétés structurales de BeTe , dans les structures Zinc blende.	77
Tableau (IV . 4)	Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétique BeSe , BeS et BeTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).	79

Introduction générale

Introduction générale :

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [1, 2], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées. Les chalcogénures de Béryllium Be-VI tels que BeS, BeSe et BeTe fournissent des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments. Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents [3-5] et ils sont potentiellement favorables pour les applications technologiques photovoltaïques.

Introduction générale

L'incorporation de l'élément Be dans les composés affecte fortement les propriétés physiques de ces matériaux. Les avantages de l'incorporation de ce dernier est de renforcer les réseaux fortement ioniques, avec des effets concomitants sur la génération et la propagation des défauts, ainsi que la durée de vie des dispositifs [6-9].

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.
- [3] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [4] S.Asano, N.Yamashita, Y.Nakao, Phys. Status Solidi 89(1978) 663.
- [5] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [6] I. Nomura, Y. Nakai, K. Hayami, T. Saitoh, K. Kishino, Phys. Stat.Solidi (b) 243 (2006) 924.
- [7] C. Verie, J. Crystal Growth 185/185 (1998) 1061.
- [8] P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka and J Luitz 2001 WIEN2K An Augmented Plane Wave + Lo-cal Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Techn. Universit`at, Austria, Vienna).
- [9] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION ET ORIGINALITÉ DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

Introduction :

Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba, X = O, S, Se, Te), généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Leur utilité technologique, mais aussi leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques ont motivé ces investigations. Dans des conditions normales, les chalcogénures alcalinoterreux forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomiques. Les seules exceptions sont les chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te) et MgTe, qui se cristallisent, dans des conditions ambiantes, sous la phase de blende de zinc (B3). Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents [1-3]. Les composés BeS, BeSe et BeTe sont potentiellement favorables pour les applications technologiques photovoltaïques. Ces matériaux sont importants pour les diodes laser bleu-vert et les diodes électroluminescentes [4]. Ils se distinguent des autres composés AX par de plus petites cations que les anions, à l'exception de BeO. La pression induit une transition de phase structurale de la phase NaCl (B1) à la structure CsCl type (B2). Cela a été observé sur les CaX, SrX et BaX, les BeX et MgX ne font pas partis de cette série. De récentes expériences font état d'une transition de premier ordre entre le blende de zinc (B3) et de NiAs (B8) dans la phase BeSe et BeTe sous la pression 56 ± 5 GPa et 35 ± 35 GPa [5]

Suite aux expériences [6], il a été prouvé que BeS se transformerait de la phase B3 à B8 sous une pression de 69 GPa . Les BeS, BeSe et BeTe faisaient l'objet de nombreuses études théoriques. Les calculs rapportés par Muno Z et *al.* se fondent sur les principes de base de la méthode pseudopotentiel [7]. Les pseudopotentiels non locaux à norme conservée s'est faite sur le schéma de Kerker [8], tandis que ceux de Van Camp et Van Doren sont basés sur l'auto-consistance de la méthode des pseudopotentiels non locaux.

Pour les mêmes composés, Okoye [9] a appliqué la méthode du potentiel total à ondes planes (FP-LAPW) [10].

Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu d'une manière qualitative des semi-conducteurs de type II-VI puis en second lieu, nous illustrons une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Le second cadre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de ce mémoire est composée de deux chapitres (étude structurale et électronique).

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

BIBLIOGRAPHIE.

ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES
CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX (X = S, Se, Te). 3

Bibliographie

- [1] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [2] S.Asano, N.Yamashita, Y.Nakao, Phys. Status Solidi 89(1978)663.
- [3] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [4] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80 (1996) 792.
- [5] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 52 (1995) 7058.
- [6] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, Phys. Rev. B 54 (1996) 11861.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133; W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 145 (1966) 561.
- [8] G.P. Kerker, J. Phys. C 13 (1980) L189.
- [9] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [10] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.

I.1. L'intérêt des semi-conducteurs :

L'électronique est devenue l'industrie la plus importante au niveau mondial. Cette industrie est générée par la production de composants semi-conducteurs, ses composants sont devenus partie intégrante de notre vie quotidienne. On les trouve dans les ordinateurs, les systèmes de télécommunication les automobiles, les trains, les cartes de banque.

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atomes d'éléments différents : Ga(III) et As(V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs.

L'existence des semi-conducteurs présentant une large gamme de propriétés physiques a déterminé leur mise en œuvre pour l'élaboration d'un nombre toujours croissant de dispositifs électriques.

Les diodes à semi-conducteurs permettent de redresser des courants dont l'intensité va de quelques milliampères à des milliers d'ampères depuis les fréquences industrielles jusqu'aux U.H.F., sous des tensions allant de quelques volts à des centaines de volts.

Les transistors sont utilisés dans les amplificateurs et les générateurs fonctionnant dans une gamme de fréquence de plus en plus large. On arrive à réaliser des détecteurs de rayonnement de particules.

I.2. Conducteur-Isolants-Semi-conducteurs :

Conducteurs :

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant.

Isolants :

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant.

Semi-conducteur :

Compte tenu de toutes ces observations on peut donner la définition suivante des semi-conducteurs « les semi-conducteurs : sont des matériaux dont la conductivité électrique à la température ambiante est comprise entre 10^{-8} et 10^6 ($s.m^{-1}$) qui dépend fortement de la structure cristalline du matériau ainsi que des conditions ambiantes : températures, éclairement, intensité des champs électriques et magnétiques appliqués ».

I.3. Diagramme de bandes d'énergie :

Pour les semi-conducteurs, les bandes d'énergie se décomposent en bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) séparées par une bande interdite dite le " gap " [1]. La largeur de cette bande peut nous renseigner sur les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur. À une température différente de 0 K, les porteurs de charges peuvent être des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence (Fig.1).

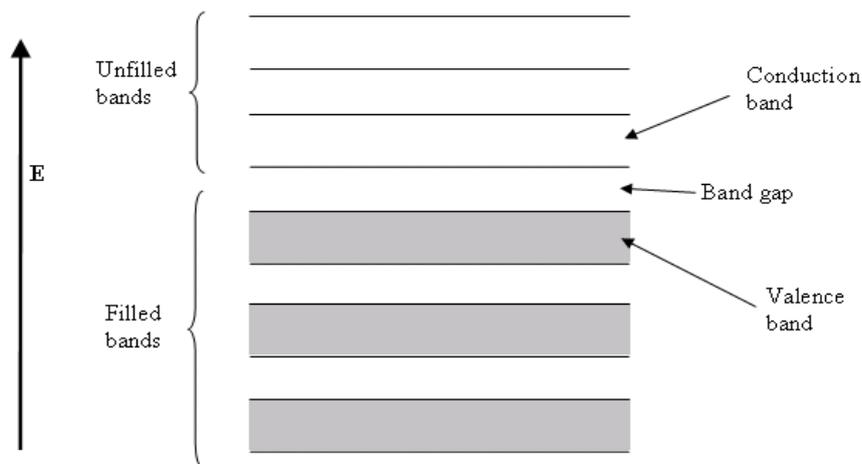


Figure.1. Schéma simplifié de la structure de bandes d'un semi-conducteur.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

I.4. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

I.5. Propriétés optiques des semi-conducteurs :

Afin de caractériser les composants optoélectroniques à base de semi-conducteurs, il est important d'étudier la variation de la longueur d'onde incidente en fonction de l'énergie de la bande interdite. Cette variation est illustrée suivant la loi :

$$E = h\nu = \frac{h}{T} = \frac{hc}{\lambda}$$

Soit: $\lambda(\mu m) = \frac{1.24}{E(eV)}$ (Eq.1)

Considérant l'effet d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ incident sur la surface d'un semiconducteur. Si la fréquence de la lumière est telle que $h\nu < E_g$ le faisceau traversera le cristal sans atténuation. Par contre si $h\nu > E_g$, les photons peuvent être absorbés en excitant

les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (Fig. 2). Les paires électron-trou liés créés sont appelés "excitons"[2]. La partie non absorbée du faisceau incident sera réfléchiée et/ou transmise.

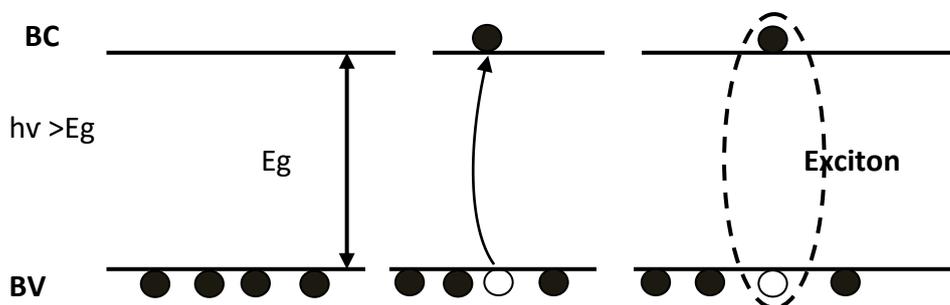


Figure.2. Création des excitons lors de l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte comme le GaP, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique. En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $\vec{K} = \vec{0}$ est un très bon émetteur de lumière.

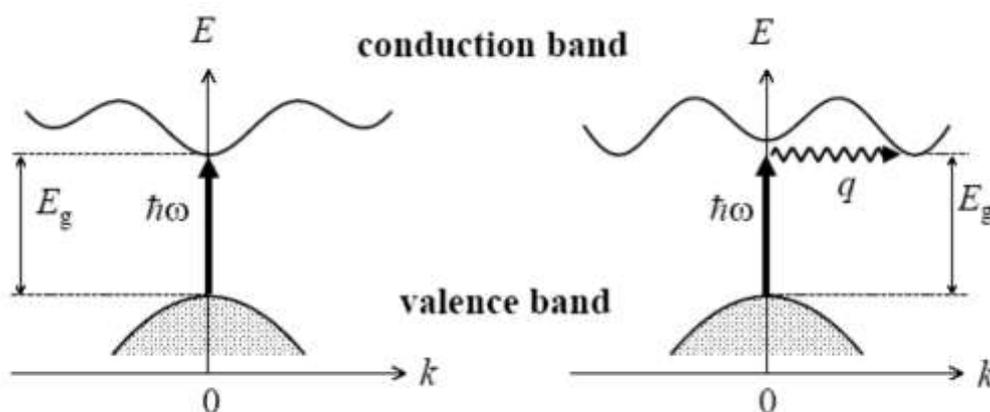


Figure.3. Schémas simplifiés de structure de bandes directe (a) et indirecte (b).

I.5.1. Excitons :

On appelle exciton une particule formée par un électron et un trou liés entre eux par une interaction coulombienne. Le mouvement des deux particules est corrélé par cette interaction et le couple peut se déplacer comme une seule entité à travers le cristal. Quand cette interaction est forte, comme dans les cristaux ioniques, l'exciton est appelé exciton de Frenkel[3]. Par contre dans la plupart des semi-conducteurs l'interaction coulombienne est faible et l'exciton est connu sous le nom d'exciton de Wannier. L'exciton peut se déplacer librement dans le cristal ou interagir avec les impuretés et les défauts du réseau qui peuvent le capturer, on parle dans ce cas d'exciton lié. Cette particule est responsable de l'apparition de pics d'absorption très intenses dans la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

I.5.2. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement. Ce qui permet le passage d'un courant électrique. La conductivité électrique d'un semi-conducteur est essentiellement due aux porteurs de charge (électrons) dans la bande de conduction et aux (trous) créés dans la bande de valence sous l'effet des impuretés [4] ou par excitation des électrons dans la bande de conduction. Elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\sigma = \frac{n e^2 T_e}{m_e} + \frac{p e^2 T_t}{m_t} . \quad (\text{Eq.2})$$

Où :

n : densité d'électron dans la bande de conduction.

T_e : le temps de relaxations des électrons dans cette bande.

m_e : masse effective d'électron.

P, T_t, m_t représente les mêmes grandeurs correspondantes pour les trous dans la bande de valence .

En générale la conductivité électrique dépend de la température, et de la forme d'irradiation [5]. La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électron ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en

contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est de base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors,etc.

I.5.3. Conductivité thermique :

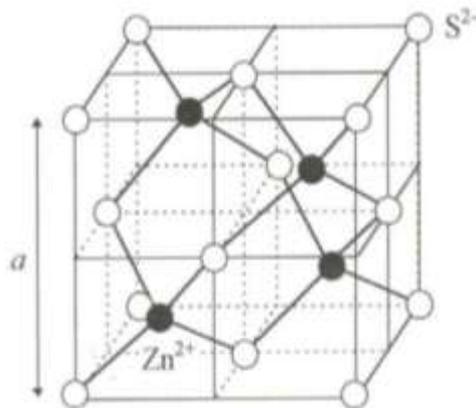
La conductivité thermique est aussi un paramètre important qui peut caractériser les semi-conducteurs. C'est une grandeur physique qui caractérise le comportement des matériaux lors du transfert thermique des porteurs de charges par conduction. Elle représente la capacité du matériau à transférer une énergie thermique (quantité de chaleur) par unité de temps et par unité de surface sous un gradient de température.

Structure cristalline :

Structure Zinc blend :

Les binaires AC, BC se cristallisent dans le groupe d'espace $\square F43m \square$ où la cellule unité est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées décalées $1/4$ de la diagonale principale de la maille, occupés l'un par les atomes cationiques, et les autres par les atomes d'anions, cette maille contient deux positions atomiques en $(0,0,0) a$ et $(1/4,1/4,1/4) a$.

L'hybridation des orbitales atomique dans la structure zinc blend est de type sp^3 où la coordination est tétraédrique.



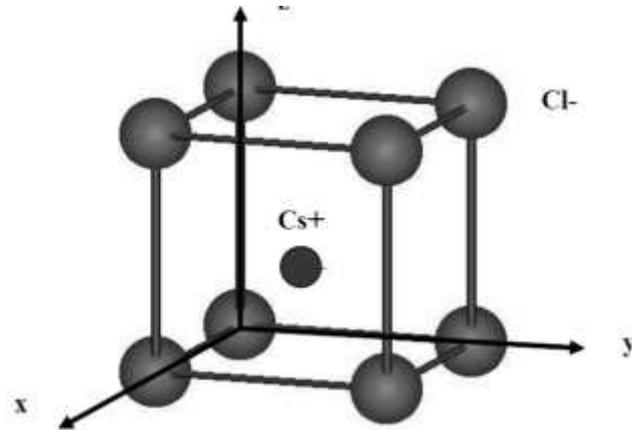
structure zinc blend

Structure type chlorure de césium CsCl :

Dans cette structure (Figure), les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube. Cette

structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

se cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$



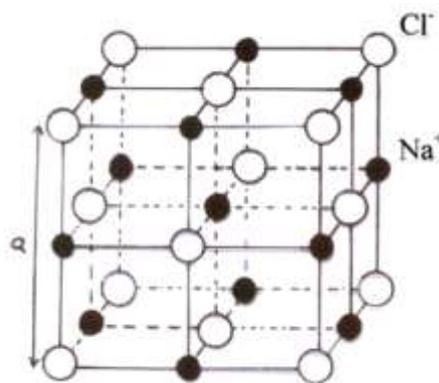
structure CsCl

Structure type chlorure de sodium NaCl

Dans cette structure (figure III-4), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(\frac{1}{2} 0 0)$, $(0 \frac{1}{2} 0)$ ou $(0 0 \frac{1}{2})$ cad de $a/2$ selon une arête du cube.

se cristallisent dans le groupe d'espace $P63/m$



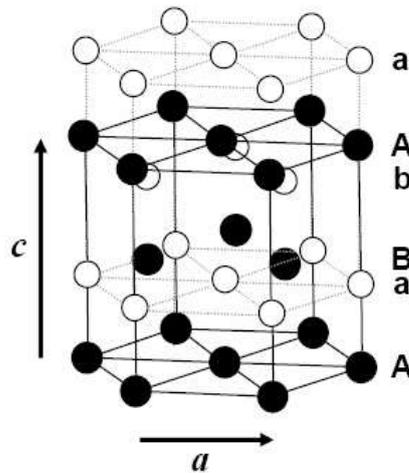
structure NaCl

Structure type Wurtzite

Les binaires AC, BC se cristallisent dans le groupe d'espace $\square P63mc$ où la cellule unité est représentée par quatre atomes avec les vecteurs suivants $a = (1/2, 3/2, 0) a$, $b = (1/2, -3/2, 0) a$, $c = (0, 0, c/a)a$, les positions des atomes sont $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ pour le premier type et $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, u+1/2)$

pour les atomes de deuxième type, où u est le paramètre interne.

Expérimentalement, la phase wurtzite est observée à une basse pression, et les composants liés ont $u_0 \approx 3/8$ et $c/a \approx 1.633$, ce qui mène à une exactitude expérimentale dans la coordination tétraédrique aux valeurs $u_0 = 3/8$ et $c/a = 8/3$.



I.6. Etude sur les alliages semi-conducteurs :

I.6.1. Classification des alliages :

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants :

-Alliages binaire de la forme $A^N B^{8-N}$.

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

-Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.

-Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-1}$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stochiometrique x .

Cependant, il existe également un autre type d'alliage semi-conducteurs il s'agit des matériaux "quaternaires". ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composé binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques : x et y.

Un intérêt a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes :

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

Les solutions triangulaires : dans cette classe .deux cas se présentent, les solutions purement an--ioniques : $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$. Et les solutions purement cationiques $A^N B_x^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$.

I.7.Propriétés électronique :

I.7.1.Constante du réseau de l'alliage ternaire :

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Végard à l'exception de certains alliages ou de très petites déviations ont été observées [6] .la constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et AB) formant l'alliage.

Notons $a(x)$: la constante du réseau de l'alliage et $a(AC)$, $a(BC)$: les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x)=x.a(AC) + (1-x).a(BC) \tag{Eq.3}$$

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

I.7.2. Gaps d'énergie de l'alliage $A_x B_{1-x} C$:

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs ; mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le model diélectrique a été utilisé par Van Vechten et Berg stresser(1970)[6] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages ; tandis que Jones et Lettington (1969)[7], et Richardson (1971,1973)[8-9] ont développé un modèle de calcul des structure de bandes pour alliages en utilisant la méthode du pseudo potentiel.

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, est très spécialement au gap direct $E_{\Gamma\Gamma}$; ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques

La transition $E_{\Gamma\Gamma}$ a lieu au centre de la zone de Brillouin.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau $a(x)$ qui est une moyenne pondérée $\bar{a}(x)$ on constate que les gaps d'énergies devient considérablement de la moyenne des gaps d'energies de ces constituants.

$$- \bar{E}_g(x) = x.E(AC) + (1-x).E(BC) \quad (\text{Eq.4})$$

E-n effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie $E_g(x)$ peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante :

$$\bar{E}_g(x) = \bar{E}_g(x) - b.x.(1-x) \quad (\text{Eq.5})$$

Où b est la paramètre de courbure optique.

Les équations (4) et (5) montrent que $E_g(x)$ atteint un extremum à la concentration,

$$X_m = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\Delta E}{b} \right] \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Où : } \Delta E = E(BC) - E(AC) \quad (\text{Eq.7})$$

Correspond à une valeur de l'énergie :

$$E_g(X_m) = \frac{E(BC)+E(AC)}{2} + \frac{\Delta E^2}{2b} - \frac{b}{4} \quad (\text{Eq.8})$$

L'extremum apparait au point $X_m \approx \frac{1}{2}$

Le paramètre de courbure optique b des gaps d'énergies est généralement positif[10-11] sauf quelques exceptions pour quelques alliages ou on le trouve négatif[12].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés b_{exp} en une sommation d'une contribution intrinsèque notée b_I dues aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque due aux effets apériodiques [6], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$b_{exp} = b_I + b_{II} \quad (Eq.9)$$

La contribution de l'ordre b_I a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA [13], tandis que la contribution b_{II} a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre [14] ou par la différence $b_{II} \cong b_{cpA} - b_{vca}$ est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ($b_I = b_{VCA}$). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Berg stressé (VCA-D2BM) [6], ont montré que les effets de la VCA (b_I) pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$ sont faibles.

Van-Vechten et ses collaborateurs [7] ont déterminés les paramètres de courbures de plusieurs alliages ternaires III-V. ils ont appliqué la formule suivante pour un alliage MF_xG_{1-x} le paramètre de courbure b_{II} extrinsèque est donné par :

$$b_{II} = \frac{C_{FG}^2}{A} \quad (Eq.10)$$

C_{FG} est la différence d'électronégativité entre les éléments F et G.

A est la largeur de bande appropriée (paramètre ajusté à l'expression

Avec :

$$C_{FG} = b_s \cdot e^2 \cdot z \cdot \left(\frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right) \exp(-k_s \cdot R_s) \quad (Eq.11)$$

Où :

Z est le nombre de valence des ions intersubstitutionnés F et G.

$b \cdot \exp(-k_s \cdot R_s)$ est la fonction de thomas-fermi modifiée

Van Vechten [7] et Berg stresser, ont interprété C_{FG} comme un potentiel du aux fluctuations des charges résultantes des positions aléatoire des ions F et G.

D'un autre coté, en utilisant la méthode du pseudo potentiel, Heine et ses collaborateurs, ont exprimé les gaps d'énergies des éléments constituant l'alliage en fonction des potentiels

symétriques et antisymétriques et en appliquant l'équation 12, Hill et ses collaborateurs [15], ont donnée l'expression du paramètre de courbure b par :

$$b = \frac{a^2}{2\pi^2} [V_{AC(111)} - V_{BC(111)}]^2 \quad (\text{Eq.12})$$

Cette expression n'est pas très utile, puisque le paramètre b dépend directement du potentiel utilisé.

Hill et ses collaborateurs [16] ont aussi donné une formule qui permet de calculer le paramètre de courbures

$$b = \frac{z.e.r_{AV}}{4.\pi.e_0} \cdot \left(\frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G}\right)^2 \exp\left(\frac{1}{2} \cdot s \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{a.\sqrt{3}}{4}\right) \quad (\text{Eq.13})$$

avec :

$$r_{AV} = \frac{1}{2} (r_F + r_G)$$

r_F et r_G : rayons covalents des éléments F et G

s : la constante d'écran.

Suivant Thomson et Woolley [16], le paramètre de courbure pour plusieurs alliages est donnée par :

$$b = 0,3 \left(\frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.14})$$

Avec E_{AC} et E_{BC} : sont respectivement les gaps d'énergie des éléments AC et BC.

Pour le calcul des paramètres de courbures des énergies E_{AC} et E_{BC} on peut utiliser les expressions suivantes [17]

$$b_{\Gamma X} = 1/2(b_0 + b_2) \quad (\text{Eq.15})$$

$$b_{\Gamma L} = 1/2(b_0 + b_1) \quad (\text{Eq.16})$$

Avec b_0 , b_1 et b_2 représentent respectivement les paramètres de courbures des gaps d'énergies $E_{\Gamma T}$, E_1 (E_{LL}) et E_2 (E_{xx})

Les deux modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent l'un de l'autre par leurs conclusions. En effet, les calculs par la méthode du pseudo

potentiel (EPM) sont basés sur son couplage avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), et leurs succès reposent sur la validité de cette dernière ; tandis que Van Vechten et Berg stresser ont montré que le paramètre de courbure est du surtout au désordre chimique (compositionnel) dans les alliages [7].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électroréflexance ou bien par des mesures de photoluminescence.

I.8. Les propriétés structurales des alliages semi-conducteurs :

I.8.1. structure cristalline :

Les semi-conducteurs III-V en particulier l'InP, l'InGaAsP forment un cristal avec un arrangement zinc blende, qui est une structure d'origine cubique, appartenant au groupe spatial F 43 m ou les atomes du réseau sont à liaisons tétraédrique. La maille élémentaire de cette structure est identiques à celle du diamant avec la seule différence est que chaque atome d'un élément donné est entouré tétraédriquement par quatre atomes de l'espèce opposée. De ce fait, les alliages cristallisant dans la structure zinc blende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie et ainsi, ils sont capables de donner naissance aux effets piézo-électriques et autres effets dépendant de la symétrie polaire.

On note que cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.34 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte. D'où la possibilité d'insertion d'atomes légers [18-19].

I.8.2. Propriétés de liaisons :

La connaissance des propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans les calculs pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés. Par exemple la courbure du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [20]. Dans le but de connaître les microstructures des alliages semi-conducteurs, il est intéressant d'étudier au moins les longueurs des liaisons. Ces derniers peuvent être déterminées expérimentalement par la technique EXAFS (Extend x-ray-absorption fine structure), cette méthode a été appliquée pour plusieurs alliages ternaires $In_{1-x}Ga_xAs$, $GaAs_{1-x}P_x$ et InP dopé Ga ou As [21-22]. comme aussi pour les alliages quaternaires InGaAsP [22], InGaSbAs [23].

Toutes ces mesures ont montré que chaque liaison dans ces alliages a tendance à la préserver et ne dérive pas beaucoup de celle des composés binaires correspondant.

Plusieurs modèles théoriques ont été élaboré afin d'étudier les longueurs de liaisons dans les alliages ternaires III-V, tels que le modèles VFF (Valence Force Field)[24] est le schéma du pseudo potentiel [25-26]. Ces études théoriques ont été appliquées pour interpréter les résultats expérimentaux pour ces alliages.

Il existe plusieurs modèles pour étudier les propriétés de liaisons, on va présenter un modèle établi récemment basé sur le modèle BOM (Bond Orbital Model) [27] avec la théorie présentée par Y.Cai et ses collaborateurs [28].

I.8.3. Longueurs de liaisons dans les alliages ternaires :

Dans l'alliage ternaire $A_{x-1}B_xC$, on note la longueur de liaison A-C par $R_{BC:A}$ dans la limite dilué ($x \rightarrow 1$) et B-C par $R_{AC:B}$ dans la limite dilué ($x \rightarrow 0$). Dans le but de décrire la structure locale autour des impuretés dans les semi-conducteurs, on introduit le paramètre de relaxation ε [25] qui est définie par :

$$\varepsilon(AC:B) = \frac{R_{AC:B} - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0} \quad (\text{Eq.17})$$

Avec

R_{AC}^0 : est la longueur de liaison du composés AC

$$\varepsilon = \frac{R_{BC} - R_{BC:A}}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0} \quad (\text{Eq.18})$$

Les paramètres $\varepsilon_{AC:B}$ et $\varepsilon_{BC:A}$ donnent l'élévation relative de relaxation du proche voisin des atomes \hat{A} substitué par A dans le cristal BC Ainsi ε est un paramètre important pour la structure locale autour des impuretés dans les semi-conducteurs.

I.8.4. Module de compression dans les alliages :

Lorsque la distance interatomique augmente, le paramètre du réseau augmente, le module de compression diminue ce qui influe sur la dureté du cristal

Cas d'un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$

Pour un alliage ternaire, on peut appliquée, l'interpolation linéaire pour la détermination du module de compression des alliages

$$B(A_xB_{1-x}C) = x.B_{AC} + (1-x).B_{BC} \quad (\text{Eq.19})$$

I . 9 . Les chalcogénures de béryllium :

Les chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te) sont des composés II-VI qui ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du Be et des difficultés à les synthétiser. Le béryllium est un métal gris et léger. Il est utilisé en faible quantité dans les alliages auxquels il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be-chalcogène, récemment établie par C. Varié. Bien que les exemples d'application de semi-conducteurs à base de Be ; tel que ZnBeSe ; dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient [29], relativement peu d'informations sont à ce jour disponibles sur ses propriétés physiques. Bien entendu l'attention s'est en priorité porté sur les propriétés électroniques et structurales du système. En particulier un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque ZnX est à gap direct et BeX à gap indirect (X=S, Se, Te).

1.10. Conclusion

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, et du faite qu'il existe une certaine différence du numéro atomique , les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI.

Etant donné que la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [30]. La figure 1 présente les valeurs du gap en fonction du paramètre du réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires. Cette partie centrée sur l'étude des semi-conducteurs binaires est organisée au chapitre 4. Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales et électroniques des composés à base de béryllium Be. Où nous présentons l'ensemble de nos résultats en les comparants à ceux obtenus par d'autres auteurs et aux valeurs expérimentales existants dans la littérature.

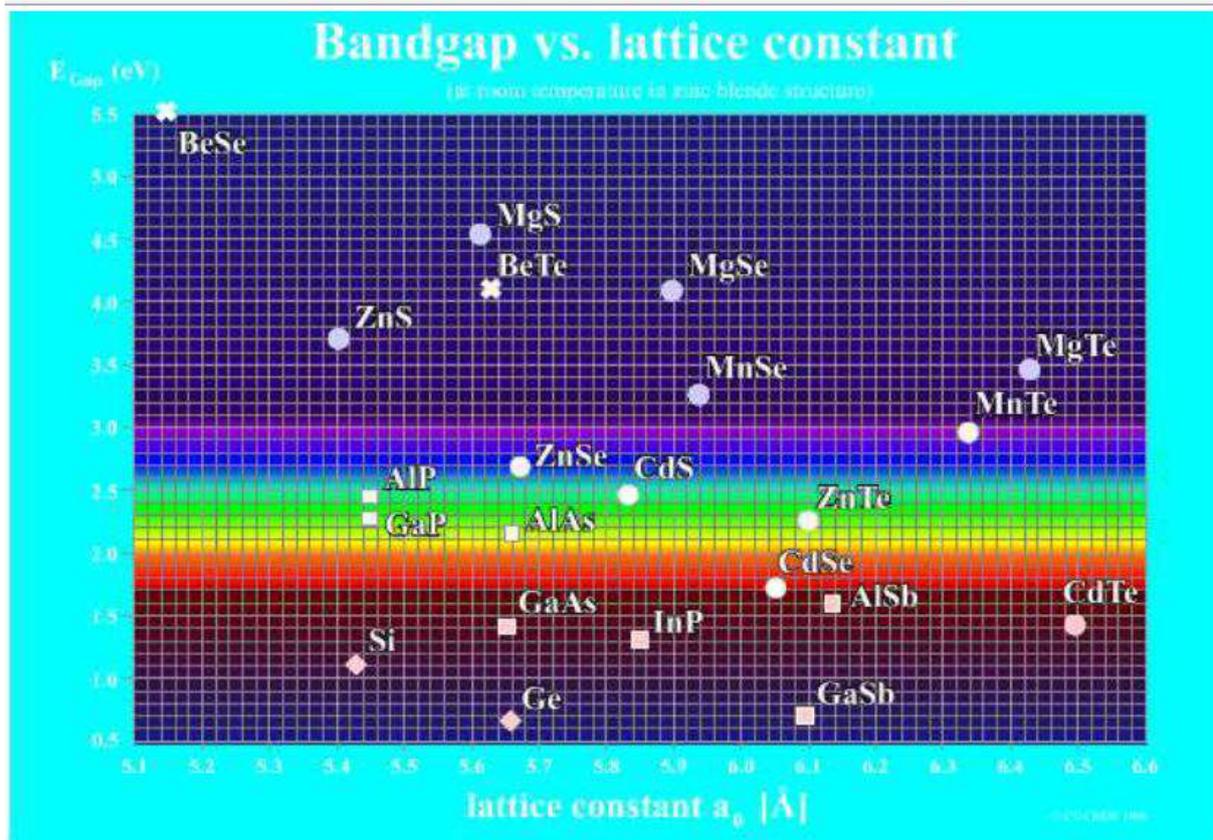


Figure 1.3 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre du réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence [30])

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] :“physique des s/c(école polytechnique universitaire de Marseille)“, A.Chovet,
P.Masson,2004/2005.
- [2] :“condensation d’excitation dans les nanostructure de silicium“,N.Pauc, 2014.
- [3] :“Exciton in molecular crystals : intrfaerance betwen Frenkel excitons and charge transfer transitions“,R,Scholz,2007.
- [4] : Caractérisation du phénomène de transport électronique dans les matériaux composés ternaire : application au matériau $Ga_xIn_{1-x}Sb$ ", *A. Elouchdi, Tlemcen, 2011.*
- [5] :Etude de comportement sous haute température de matériaux polymides vue de la passivation de composants de puissances a semiconducteur grand gap“, S. Diahami ,France, 2007.
- [6] : C.Y.Fong, W.Weber and J.C.Phillips, Phys.Rev.B12, 5387(1976).
- [7] : Van Vechten J.A. and Bergstresser T.K., 1970, Phys.Rev.B1, 3361-3.
- [8] :JonesD. And Lettington A.H., 1969, Sol.Stat.Commun.7, 1319,22.
- [9] : Richardson D, 1971,J.Chy S.C. :solid.stat.Phys.4L289-92.
- [10] :J.C.Wooly.In compound semiconductors, edited by R.K.willardson and H.L.Georing(Reinhold New York,1962) p3.
- [11] :D.Long, in semiconductors and semimitals,edited by R.K.Willardson and A.C.Beer (Academic, New York 1966), vol.I, p143.
- [12] :N.O.Kavaleshco, W.Dobrowski, M.Bey,L :Dmowski,T.Diedel and V.V.Khomyakn, in

- physics of narrow gap semiconductors. Edited by J. Rauluszkiew C2, M. Gorska and E. Kaczmarek (Elsevier, Amsterdam, 1978), p331.
- [13] : A. Baldereschi and K. Maschke, Solid State Commun. 16. 99. 1975 ; Maltarelli, *ibid* .15.1607.1974.
- [14] : A. B. Chen and A. Sher, Phys. Rev. B 23, 5360, 1981 ; Phys. Rev. Lett. 40.900.1978
- M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz, and H. Mariette, Phys. Rev. B 28, 7105. 1983
- H. Ehrenreich and K. C. Hass, J. Vac. Sci. Technol. 21, 133, 1982.
- D. Z.-Y. Ting and Y. C. Chang, Phys. Rev. B 30, 3309. 1984.
- [15] : R. Hill, J. Phys. C, solid state physics. vol 7, 1974.
- [16] : Thomson A. G. et Woolly J. C. Can. J. Phys. 45. 1967, 255.
- [17] : S. Adashi, J. Appl. Phys. 61(10). 1987, 4869.
- [18] : H. Aourage et al., MCP 31, 431-364 (1991).
- [19] : N. Badi, N. Amrane, H. Abid, M. Driz, B. Soudini, B. Khelifa, and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, 379, (1994).
- [20] : K. C. Haass, R. J. Lempert and H. Enriech, Phys. Rev. Lett. 52, 77. 1983.
- [21] : J. C. Mikelssen, J. Brandj . B. Boyce, Phys. Rev. Lett. 49, 1412, (1982) ; Phys. Rev. B 28. 7130 (1983).
- [22] : H. Oyangi, Y. Takeda, T. Matsu Shita, T. Ishiguro, T. Yao and A. Sasaki, Solid State Commun. 67. 453, (1988).
- [23] : Y. Takeda, H. Oyanagi and A. Sakasi, J. Appl. Phys. 68. 4531 (1990)
- [24] : C. K. Shih . W. A. Harrison and A. Sher. Phys. Rev. B 31. 1139 (1985).

[25] : J.L.Martins and A.Zinger.phys .Rev B30 ,6270(1984).

[26] :G.P.Srivestava, J.L.Martins ZZinger, physRev.B311, 2561(1985).

[27] : J.M.Baranowski, J.Phys.C17, 6287, (1984).

[28] : Y.Cai and M.F.Thorpe.phys.Rev.B46.15872. (1992).

[29] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T.

Gerhard, M. keim, G. Reuscher, G. Landwerh, Appl. Phys. Lett 70,280 (1997).

[30] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 54, 17568 (1996).

CHAPITRE II
La théorie de la fonctionnelle
De la densité [DFT]

Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- ✚ Les méthodes empiriques qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- ✚ Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- ✚ les méthodes ab-initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et basés seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons et eux mêmes et entre électrons et noyaux.

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltonien modèles (comme l'Hamiltonien de Hubbard ou l'Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les systèmes corrélés, tels que les manganites. Les paramètres en fait sont ajustés aux expériences ou parfois extraits à partir des calculs de premiers principes. Ces paramètres d'entrées aux Hamiltonien modèles sont introduits comme un point de départ pour des calculs compliqués dans les systèmes à N corps.

Les méthodes de premiers principes visent à résoudre le problème compliqué des électrons se déplaçant dans un champ électrostatique dû aux noyaux. Comme une première approximation, les noyaux sont considérés fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régi par l'équation de Schrödinger. Premiers principes signifient que la seule information d'entrée exigée est

les nombres atomiques des constituants du système. Dans beaucoup de cas les positions atomiques sont également données. Celles-ci sont obtenues à partir des mesures expérimentales. Deux méthodes principales sont utilisées à ce stade pour résoudre le problème électronique : Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

II . 1 . Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donne que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permet de séparer les mouvements des électrons a ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations ou l'accouplement du mouvement électronique a celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénère. Dans l'approximation adiabatique, l'Hamiltonien électronique est écrit comme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - r_I|} \right) \quad (\text{II} - 1)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron **i**, le deuxième est l'interaction coulombienne entre l'électron **i** et les électrons restants marques **j** et finalement le dernier terme est le potentiel externe, dû aux noyaux. **Z_I** sont les nombres atomiques de noyaux aux positions **R_I**. L'équation de Schrödinger pour le système électronique est alors écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II} - 2)$$

Ou **Ψ** est la fonction d'onde a plusieurs électrons et **E** l'énergie du système électronique dans le potentiel externe. La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre. La plupart de ces approximations visent a ramener le problème de N électrons agissants l'un sur l'autre a un problème de N quasi particules indépendantes dans un champ effectif. La fonction d'onde a N corps est alors écrit en termes de fonctions d'onde a une particule.

II . 2 . Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à N corps $\Psi(r)$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\Psi_i(r_i)$:

$$\Psi (r_1 , r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II} - 3)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_i^H (r) + V_i^{ext} (r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 4)$$

Où dès maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ($\hbar = 2m = e^2 = 1$). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H (r) = \int \frac{n_i(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II} - 5)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H (r) = 4\pi n_i (r) \quad (\text{II} - 6)$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext} (r) = - \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (\text{II} - 7)$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i (r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j (r)|^2 \quad (\text{II} - 8)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(\mathbf{r})$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai $n(\mathbf{r})$ et calculer le potentiel $V^H(\mathbf{r})$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson. La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loines de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree $\Psi(\mathbf{r})$ viole ce principe.

II . 3 . Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] à construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrit sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

électrostatique entre les électrons. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [4], ou une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixés. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant ou des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [5] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation dite $X\alpha$ le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité $n(r)$:

$$V_x(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{3n(\mathbf{r})}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{II} - 12)$$

Où α est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés aux ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle a devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

II . 4 . Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant, qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree . L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique.

Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créé les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais). En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [6] ont formulé deux théorèmes de base du DFT : Pour un système de N électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré

1. Le potentiel externe V^{ext} est déterminé uniquement par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental, avec une constante additive.
2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental $n(r)$ détermine complètement le Hamiltonien du système.

Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'Hamiltonien est connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de N électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c-à-d, la densité $n(r)$.

Le deuxième théorème permet à déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel. L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel V^{ext} externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 13)$$

Où

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (\text{II} - 14)$$

est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme $T[n]$, étant l'énergie cinétique et le second terme, $V^{ee}[n]$, la répulsion coulombienne.

La fonctionnelle $F[n]$ est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour $F[n]$, elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles. En minimisant $E[n]$ avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (\text{II} - 15)$$

N étant le nombre total d'électrons, donne l'énergie totale et la densité \mathbf{n} de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle \mathbf{F} n'est pas connue. Kohn et Sham [7] ont suggéré l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle $\mathbf{F}[\mathbf{n}]$ est alors :

$$F[\mathbf{n}] = T_0[\mathbf{n}] \quad (\text{II} - 16)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V^{eff}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 17)$$

Pour le systèmes original en interaction (Eq. II .14) la fonctionnelle $\mathbf{F}[\mathbf{n}]$ est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dus aux interactions électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 18)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation $\mathbf{E}^{xc}[\mathbf{n}]$ qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du côté droit est le terme classique de Hartree \mathbf{V}^H . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \\ &= T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (\text{II} - 19)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{II} - 20)$$

ou μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N.

L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (\text{II} - 21)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II} - 22)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II} - 23)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \left[-\Delta_i + V_i^{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

du système fictif on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 25)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables aux celles de Hartree que nous savons les résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, en principe les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres ψ_i ne devraient pas être considérés les excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale $E[\mathbf{n}]$ de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int n(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 26)$$

ou les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactement on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres qui sont corrélés ou il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

II . 5 . Approximation de la densité locale (LDA) :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici traite le problème d'un système d'électrons en interaction exactement. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge $n(\mathbf{r})$ varie lentement en fonction de \mathbf{r} . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [7], par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 27)$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité n .

L'énergie $E_{xc}[n]$ peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (\text{II} - 28)$$

avec $E_x[n]$ l'énergie d'échange et $E_c[n]$ l'énergie de corrélation.

Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [8] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système près, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En fait le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons. Dans la suite, on va donner les différentes expressions des énergies, cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme n .

Energie cinétique :

Soit $N = nV$ le nombre d'électrons dans un cube de volume V . Ces électrons occupent les N basses orbitales de Kohn et Sham, c-à-d, ceux pour lesquelles $k < k_F$:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{II} - 29)$$

ou k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (\text{II} - 30)$$

avec r_s le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron au moyenne.

L'énergie cinétique est donc :

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (\text{II} - 31)$$

✚ Energie d'échange :

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = -\frac{3}{4\pi} k_F = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (\text{II} - 32)$$

✚ Energie de corrélation :

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron $e_c(n)$ d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

A haute densité ($r_s \longrightarrow 0$) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (\text{II} - 33)$$

déterminée par la théorie des perturbations de N corps [9]. Les deux constantes positives $c_0 = 0.031091$ [39] et $c_1 = 0.046644$ [10] sont connues.

A faible densité ($r_s \longrightarrow \infty$) : l'énergie de corrélation est [11] ;

$$e_c(n) \longrightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{II} - 34)$$

Les constantes $d_0 = -9/10$ et d_1 peuvent être estimées par l'énergie électrostatique

de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (II . 33) et (II .34) est [12] :

$$e_c(n) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (\text{II} - 35)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) \quad (\text{II} - 36)$$

$$\beta_2 = 2c_0 \beta_1^2 \quad (\text{II} - 37)$$

Les coefficients $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_3 = 1.6382$, et $\beta_4 = 0.49294$ sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [13] pour $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$ et 100 .

II . 6 . LSDA

La généralisation de la LDA aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités, $n\uparrow(\mathbf{r})$ (up) et $n\downarrow(\mathbf{r})$ (down)

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 38)$$

Dans le cas du théorème généralisé de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 39)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 40)$$

Avec

- $T_S[n(\mathbf{r})]$: l'énergie cinétique d'une particule unique
- $E_{ei}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne)
- $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction ion-ion
- $E_H[n(\mathbf{r})]$: l'énergie de Hartree
- $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc}) (n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii}) [n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 41)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 42)$$

σ est l'indice de spin et,

$$n_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II} - 43)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (\text{II} - 44)$$

avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) d^3 r \quad (\text{II} - 45)$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \epsilon_i \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3 r. \quad (\text{II} - 46)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (\text{II} - 47)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

II . 7 . La self-consistance dans le calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II – 43) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i$$

(II – 48)

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [14], figure (II - 1).

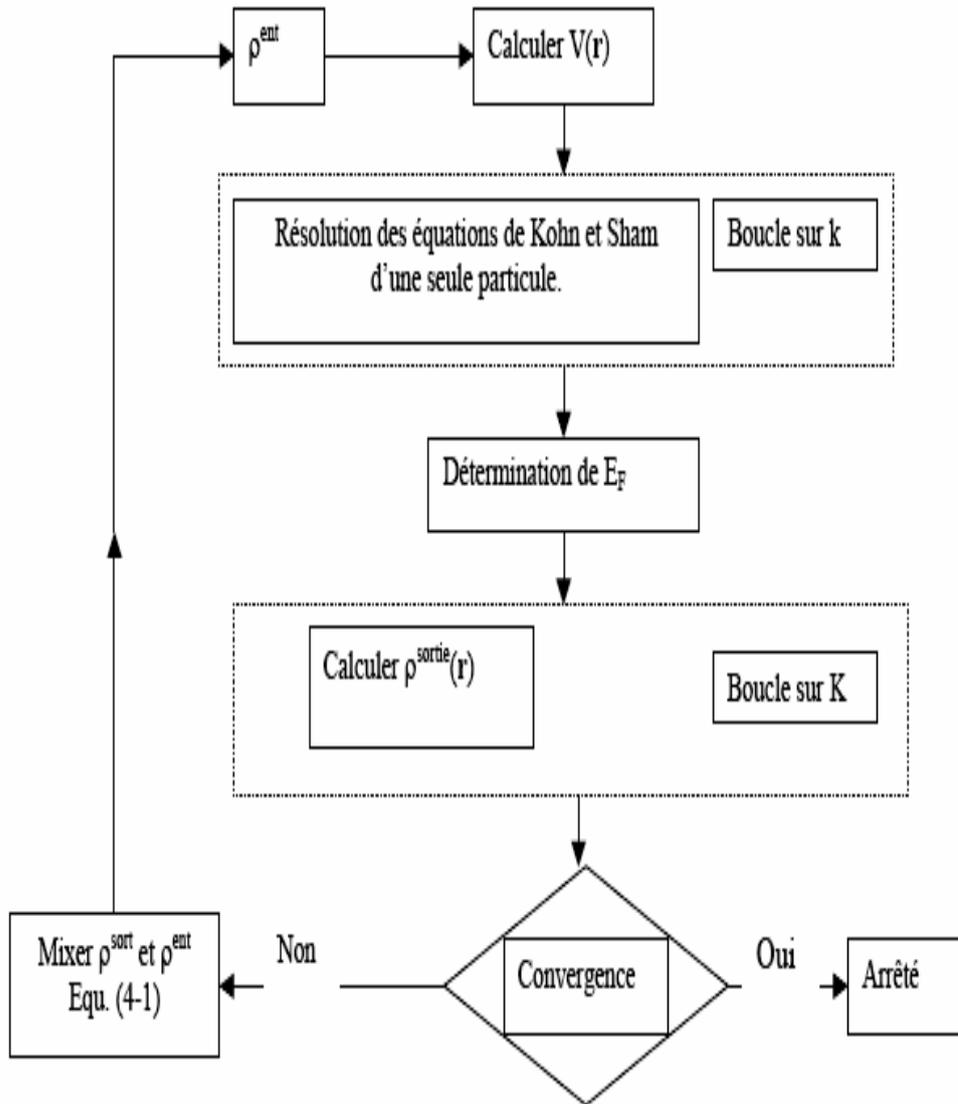


Figure II - 1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] : M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 1927, p 457.
- [2] : D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 1928, p 89.
- [3] : V. Fock, Z. Physik 61, 1930, p 126.
- [4] : C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.
- [5] : J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.
- [6] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, (B), 1964, p 864.
- [7] : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [8] : P. Fulde, Electron cCorrelations in Molecules and Solids, Springer, Berlin, 1993.
- [9] : M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106, p 364, 1957.
- [10] : L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, Ann. Phys. (Leipzig) 18, p 71, 1966.
- [11] : R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, J. Math. Phys. 1, p 395, 1960. p 566
- [12] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, p 13244, 1992.
- [13] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p 566.
- [14] :. S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).

CHAPITRE III
Méthode de calcul FP-LMTO

III . Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base d'atomes centrés qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO) l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple **Methfessel** [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, **Savrasov** a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

III. 1. Instructions de base

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atomes centrés et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III} - 1)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III} - 2)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda} \right) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{III} - 3)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{III} - 4)$$

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left(\langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{III} - 5)$$

III. 2. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$$\left(-\nabla^2 - \varepsilon \right) f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k_v^2.$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO

pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développée pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau \langle S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau \rangle S_\tau \end{cases} \quad (\text{III} - 6)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_ν et $\dot{\Phi}_\nu$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

III . 3 . Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r - R - \tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \quad (\text{III} - 7)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III} - 8)$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_r(2l+1)}$

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) \quad (\text{III} - 9)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) \quad (\text{III} - 10)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) \quad (\text{III} - 11)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III} - 12)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III} - 13)$$

Ou ;

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu k\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 14)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu k\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 15)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu k\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 16)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu k\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 17)$$

avec $W_{f,g} = \int_0^{S_\tau} (f'g - fg') r_\tau^2 dr_\tau$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{\tau lk}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau}^* \right\} = 1 \quad (\text{III} - 18)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^*(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{III} - 19)$$

III. 4. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est

substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{III} - 20)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacée à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [3], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie \dot{J}_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La

transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [5]. Par contre S. Savrasov [6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = al\left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2+k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{III} - 21)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}}(2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \quad \text{Le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle}$$

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(r)$ peut être calculer suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{III} - 22)$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{III} - 23)$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRI}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRI}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRI}(K+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |K+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |K+G|^2 - k^2} \times e^{(k^2 - |K+G|^2)/4\eta_{RI}^2} Y_L(K+G) e^{-i(K+G)R} \quad (\text{III} - 24)$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire

$$\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta \quad \text{L'erreur } |\delta| \text{ est prise pour ne pas dépasser la valeur } 0.03 \text{ qui}$$

entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

III . 5 . Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

III . 5 . 1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [8,9] peut être prise de la figure (III.1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r>3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissante à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment le fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

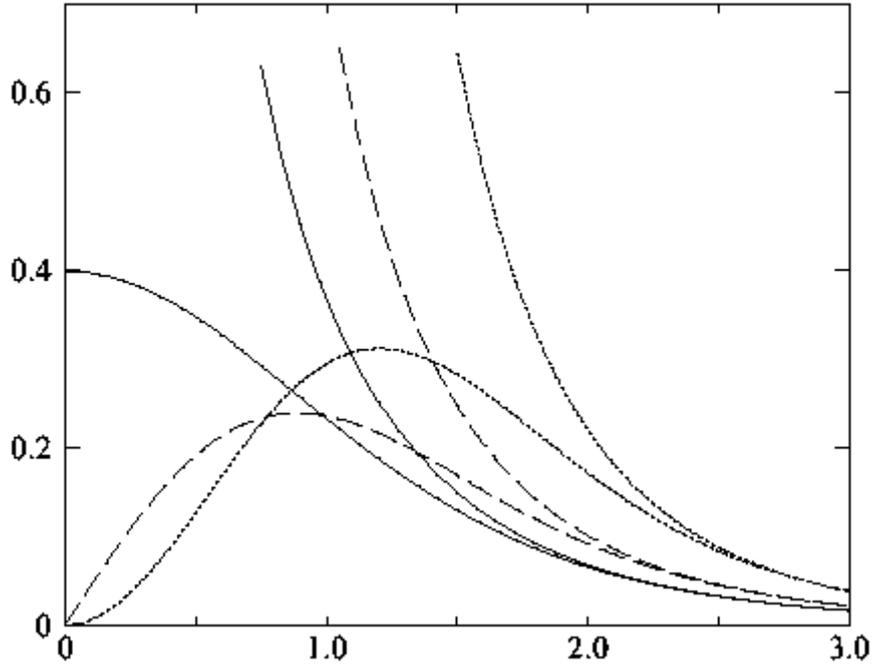


Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

III.5.2. Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(\mathbf{r})=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=|\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{III} - 25)$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne : $(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r)$ (III - 26)

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{(III - 27)}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [9].

III . 5 . 3 . Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui

devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{(III - 28)}$$

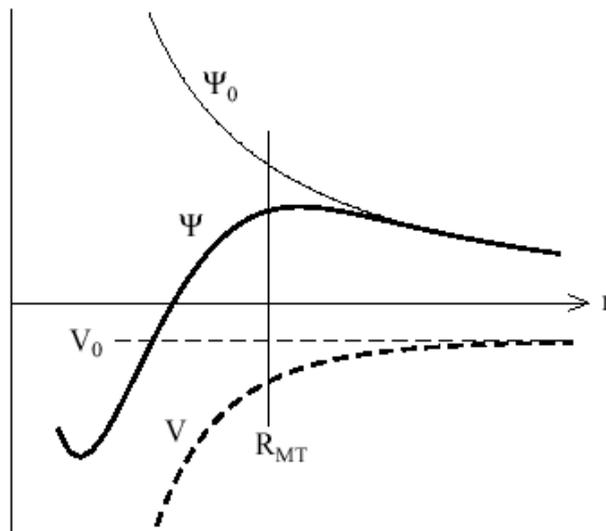


Figure (III-2) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

III. 6. Augmentations dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [6], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour

rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

III . 7 . Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III} - 29)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III} - 30)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT . Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 31)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 32)$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donné par :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{int} \quad (\text{III} - 34)$$

III . 8 . La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposé que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III} - 35)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III} - 36)$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III} - 37)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III} - 38)$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} .$$

III. 9. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III – 36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad (\text{III} - 39)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{III} - 40)$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 41)$$

III. 10. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad (\text{III} - 42)$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en

utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 43)$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'k'm'lkm}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\hat{g}^{-1}\tau(i)} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad (\text{III} - 44)$$

III . 10 . 1 . Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur $\tilde{\rho}^c$ est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{III} - 45)$$

où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{III} - 46)$$

III . 11 . Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{III} - 47)$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (\text{III} - 48)$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III} - 49)$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III} - 50)$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l = |l-l'|$, $|l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m-m'} \quad (\text{III} - 51)$$

III . 12 . Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères.

A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-électron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »

$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$ se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l,m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (III.3).

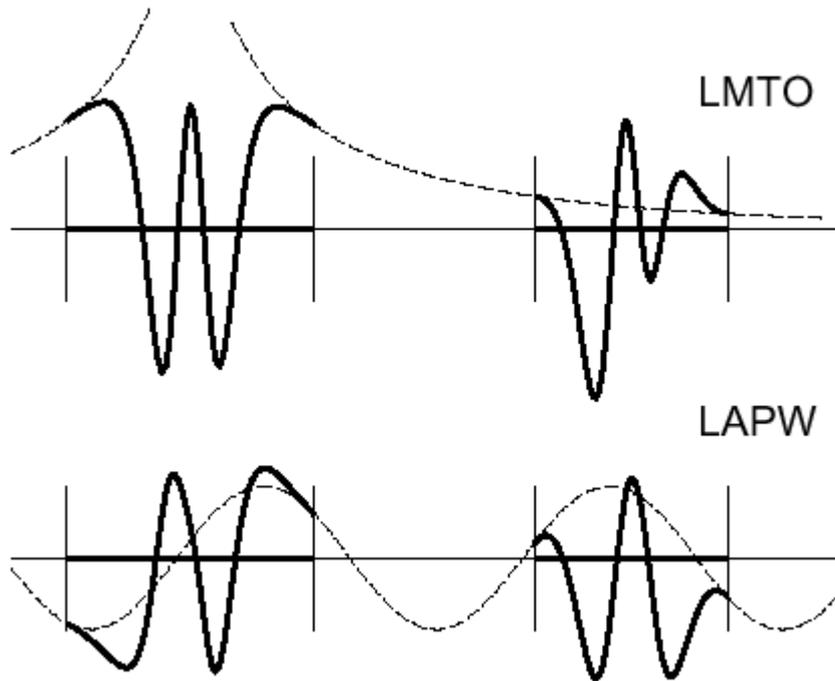


Figure (III.3) : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

III . 13 . Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- ✚ les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- ✚ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ✚ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- ✚ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- ✚ En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagés par la méthode LAPW sont :

- ✚ le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✚ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- ✚ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- ✚ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- ✚ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] :W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [2] :M. Methfessel, Phys. Rev. B, 38, 1988, p 1537.
- [3] :D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [4] :G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).
- [5] :M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [6] :G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [7] :G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [8] :R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [9] :S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [10] :Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).

Chapitre IV

Résultats Et Interprétations

IV.1. Etude des Propriétés structurales des chalcogénures de béryllium

BeX:

IV.1.1.Introduction :

Les chalcogénures de béryllium étudiés dans ce chapitre appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI qui cristallisent dans la structure zinc blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes a quatre paires de liaison atomique, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure 4.1. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure 4.2 représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes.

La particularité qui distingue les composés à base de béryllium, réside dans le fait que la taille des cations (les ions Be) est extrêmement petite comparée à celle des anions ormis le cas du BeO [1]. Ceci implique un rapport inhabituel entre les rayons ioniques, de l'ordre de 45 pour les composés BeS, BeSe et BeTe de structure zinc blende. Ces derniers semiconducteurs se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte, associée à la transition Γ -X. Sur le plan mécanique BeS se distingue par sa rigidité élevée tandis que sur le plan électronique BeTe possède une petite bande interdite. La variation des propriétés d'un composé à l'autre est à l'origine de l'intérêt porté à ces matériaux. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques, capables d'émettre dans la région verte et bleue du spectre [3]. Du point de vue théorique, la dernière décennie a enregistré un faible nombre de travaux, principalement axés sur des calculs premiers principes basés sur la méthode du pseudopotentiel. Elle a été utilisée afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium dans la

phase zinc blende [7-10]. Seul BeS [12] fait exception puisque la méthode FP-LAPW a été employée dans la prédiction de ces propriétés structurales et électroniques. Il est à souligner qu'à part les travaux théoriques de Van Camp et al. [9] et Gonzalez-Diaz et al. [10], peu d'informations sont disponibles concernant les coefficients de pression du gap fondamental de ces composés. Parmi les travaux théoriques, se place en premier lieu l'approche utilisée par Stukel [7]. L'auteur a employé le potentiel local d'échange de Slater afin de mener un calcul auto cohérent (SCF) de la structure de bandes électroniques et de la fonction diélectrique de BeS, BeSe et BeTe. En 1996 Munoz *et al.* [8] ont calculé la structure de bandes ainsi que la stabilité de ces composés sous l'effet de la pression en employant une méthode de pseudopotentiel basée sur le formalisme de la LDA-DFT. Presque simultanément, Van Camp et Van Doren [9] ont utilisé la même technique pour déterminer les propriétés de l'état fondamental et les transitions de phase du sulfure de béryllium BeS. Une année plus tard, Gonzalez-Diaz *et al.* [10] ont calculé les constantes élastiques et la structure électronique des trois composés, adoptant la méthode du pseudopotentiel avec la forme de Ceperley Alder paramétrée par Perdew et Zunger pour l'approximation de la densité locale. Fleszar et Hanke [11] ont apporté une amélioration significative aux valeurs des énergies de transition optique comparées aux précédents travaux. Pour aboutir à ces résultats, ils ont employé l'approche *ab initio* GW. Plus récemment, la méthode LAPW a été utilisée par Benosman *et al.* [12] afin de déterminer les différentes propriétés de BeS. Dans leur travaux Srivastava *et al.* [13] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de ces composés, par la méthode usuelle du pseudopotentiel. Les faibles divergences constatées entre tous ces travaux théoriques peuvent être attribuées à la forme du pseudopotentiel utilisé et à l'emploi de la DFT dans l'approximation de la densité locale.

Au cours de ce chapitre nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et

BeTe. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des chalcogénures de béryllium et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.

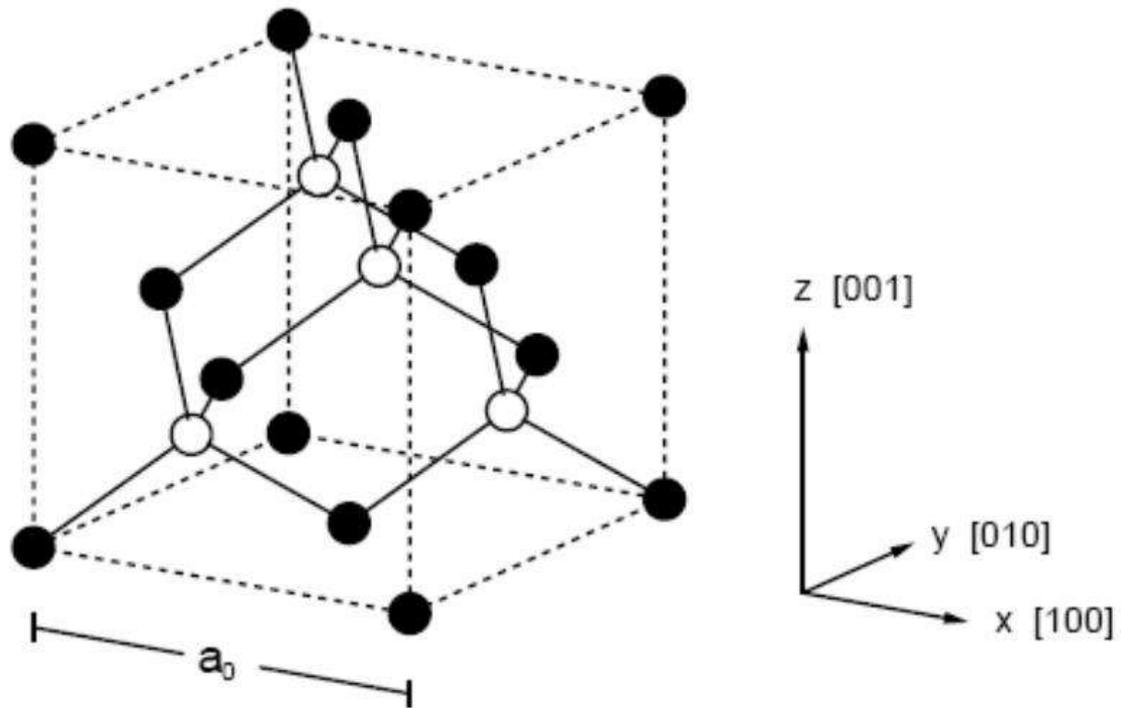


Figure 4.1 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [14]).

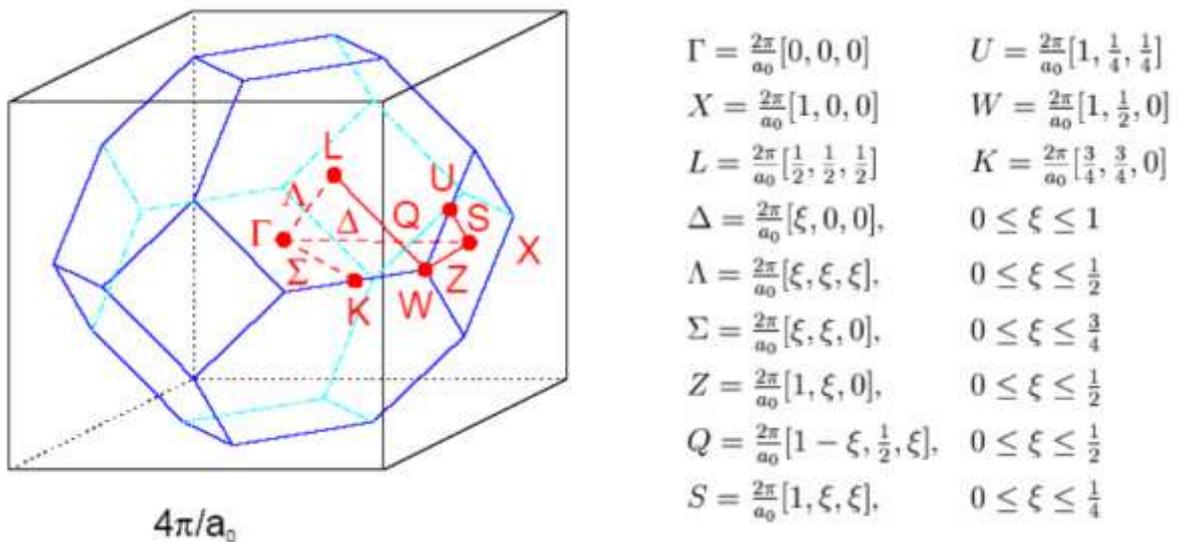


Figure 4.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [14]).

IV.1.2.Détails de calcul :

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques du BeSe , BeS , BeTe ont été déterminées par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) décrite dans le chapitre précédent ; basée sur l'approximation LDA issues de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le potentiel d'échange et de corrélation utilise ici est celui de **Perdew** et **Wang** [15].

Dans ce travail, nous avons utilisé des rayons muffin-tin R_{mt} de 1.8 Bohr , 2.1 Bohr , 2.2 Bohr et 2.55 Bohr respectivement, pour le béryllium , Soufre , sélénium et tellure. Nous avons traité les états Be ($1s^2$), S ($1s^2 2s^2 2p^6$) , Se ($1s^2 2s^2 2p^6$) et Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) comme étant des états de cœur, et les états Be ($2s^2$) , Se ($4s^2 3d^{10} 4p^4$) , S ($3s^2 3p^4$) et Te($5s^2 4d^{10} 5p^4$) comme étant des états de valence.

Le BeSe , BeS , BeTe cristallise dans la structure zinc blende(noté par B3) , ses cellules unité sont des cubique à face centrées avec deux atomes par cellule unité positionnés à : Be (0 , 0 , 0)a et S ($1/4$, $1/4$, $1/4$)a, Se ($1/4$, $1/4$, $1/4$)a, Te($1/4$, $1/4$, $1/4$)a .

Nous avons aussi étudié BeX (X = S , Se , Te) dans ; la structure NaCl .

la structure NaCl (noté par B1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale ; les positions des atomes dans la cellule unité seront donc Be (0 , 0 , 0) et S ($1/2$, $1/2$, $1/2$) , Se ($1/2$, $1/2$, $1/2$) et Te ($1/2$, $1/2$, $1/2$) , L'optimisation structurale du BeX (X = S , Se , Te) dans les deux phases « B1, B3 » se fait en calculant l'énergie totale en fonction du volume.

IV.1.3. Structure cristallographique :

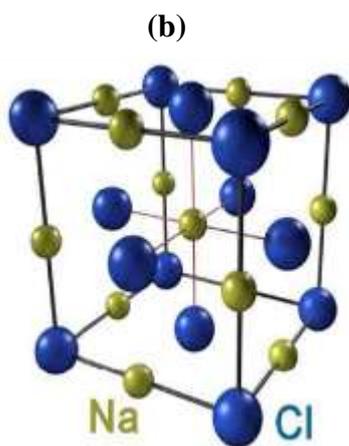
IV.1.3.1. Zinc blend :

Les binaire AC se cristallisent dans le groupe d'espace $\square F43m \square$ où la cellule unité est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées décalées $1/4$ de la diagonale principale de la aille, occupés l'un par les atomes cationiques, et les autres par les atomes d'anions, cette maille contient deux positions atomiques en $(0,0,0)$ a et $(1/4,1/4,1/4)$ a. (figure IV-1-a)

L'hybridation des orbitales atomique dans la structure zinc blend est de type sp^3 où la coordination est tétraédrique.

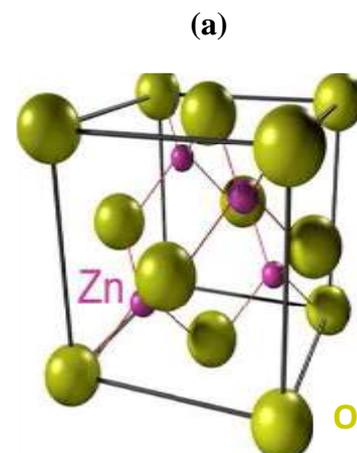
IV.1.3.2. La phase rocksalt NaCl:

la structure NaCl (noté par B1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale ; les positions des atomes dans la cellule unité seront donc $(0, 0, 0)$ a et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ a , (figure IV-1-b)



Structure rocksalt

NaCl (B1)



Structure zinc blende

ZnS (B3)

Figure (IV-1) : Représentation des structure ; a) zinc blende, b) NaCl

IV . 1 . 4 . les propriétés structurales :

Les paramètres du réseau à l'équilibre tel que le volume V_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de **Birch** [16] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{8} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9B_0V_0}{16} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \quad (\text{IV-1})$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont, respectivement, l'énergie d'équilibre, volume, module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité.

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V_0 \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre, E est l'énergie.

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + B'(B'-1) \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + B'(V - V_0) \quad (\text{IV-2})$$

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

Ces paramètres sont calculés après avoir fait le fittage en utilisant l'équation de **Birch** (IV-1)

IV . 1 . 5 . Résultats :

le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant la LDA, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZB- BeX (X = S , Se , Te), et BeX (X = S , Se , Te) dans la structure NaCl, est donnée respectivement dans les figures (IV-1) à (IV-3).

Les paramètres structuraux de BeX (X = S , Se , Te) ont été calculé dans le travail actuel avec les méthodes indiquées. V_0 est le volume d'équilibre, a est le paramètre du réseau , B_0 le

module de compressibilité et sa dérivée B_0' , V_0 est pris égal à $\frac{a^3}{4}$ pour la structure zinc

blende et NaCl , $\frac{a^3}{2}$ pour la structure CsCl.

IV.1.5.1. Sélénium de Béryllium *BeSe* :

La figure (IV.1) montre la variation de l'énergie totale de BeSe, calculée à partir-des paramètres constitutifs en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de de **Birch** [16]. Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B_0') sont reportés dans le tableau (IV.1). Nous remarquons que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales , de Luo H, Chandehari K [1]

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B_0'
Nos calcule	5.088	79.82	3.66
Expériences	5.137 [1]	92.2 [1]	4 [1]
Autres calcules	5.084 [17]	86.08 [17]	3.29 [17]
	5.089 [18]	89.28 [18]	3.98 [18]
	5.037 [19]	98.8 [19]	3.106 [19]

Tableau (IV.1) : Propriétés structurales de *BeSe* , dans les structures Zinc blende

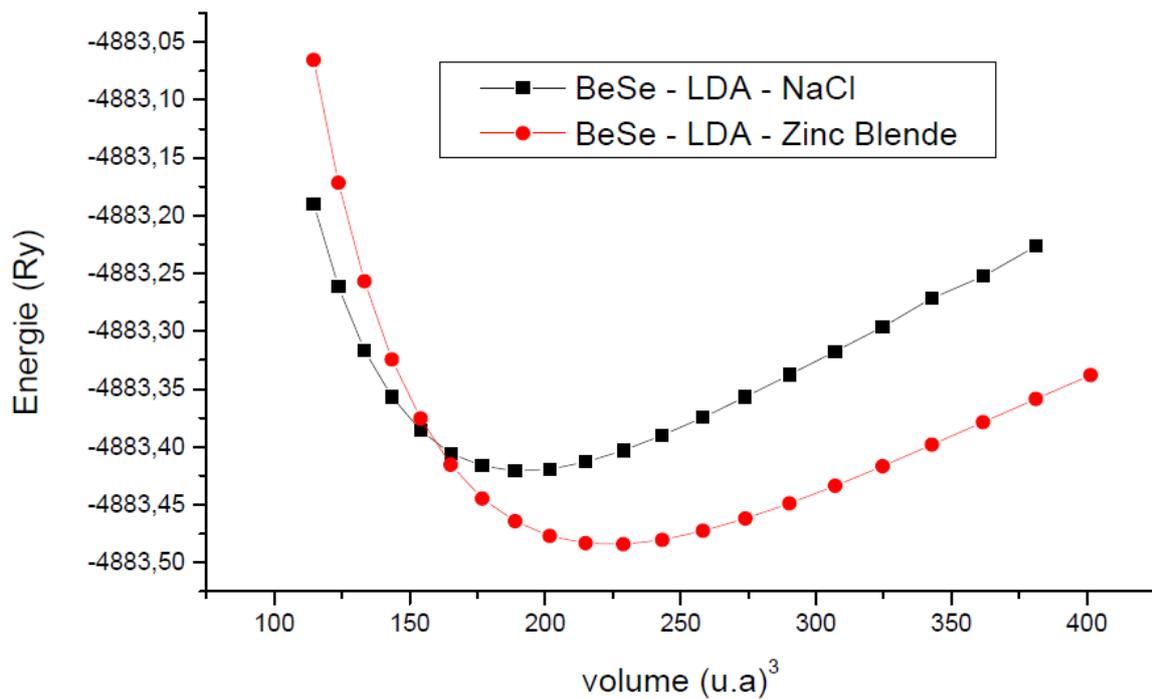


Figure (IV.1) : Variation de l'énergie totale de BeSe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV.1.5.2. Soufre de Béryllium *BeS* :

Le pas du réseau (Figure IV.2) est obtenu à partir de l'ajustement de la courbe de la figure (IV.2) à l'aide de l'équation d'état de **Birch** [16]. Nous avons obtenu une valeur du pas du réseau à l'équilibre, un module de rigidité et une dérivée (Tableau IV.2). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Luo H, Chandehari K [1] .

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calculs	4.820	90.70	3.70
Expériences	4.87 [1]	105 [1]	4 [1]
Autres calculs	4.806 [18]	110.72 [18]	3.6411 [18]
	4.883 [20]	92.36 [20]	

Tableau (IV.2) : Propriétés structurales de *BeS*, dans les structures Zinc blende

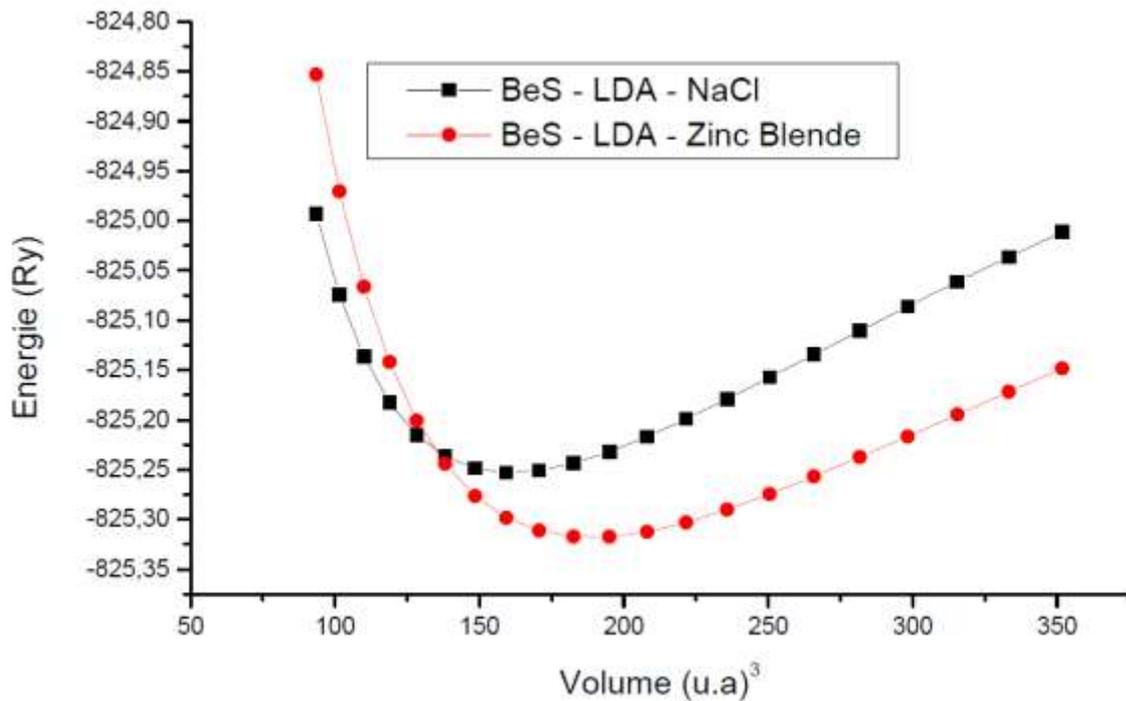


Figure (IV.2) : Variation de l'énergie totale de BeS (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV.1.5.3. Tellure de Béryllium BeTe:

Les propriétés structurales de BeTe à l'équilibre (a, B₀, B'₀) sont calculées en ajustant nos résultats (Figure : IV.3) à l'aide de l'équation d'état de Birch [16]. Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.3) et sont comparés avec des mesures expérimentales [1].

Nous remarquons que le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [1].

	Pas du réseau a ₀ (Å)	Module de rigidité B ₀ (GPa)	B'
Nos calculs	5.560	69.32	3.62
Expériences	5.617 [1]	66.8 [1]	3.38 [1]
Autres calculs	5.563 [18]	68.48 [18]	3.809 [18]
	5.671 [20]	56.128[20]	3.38 [20]

Tableau (IV.3) : Propriétés structurales de BeTe, dans les structures Zinc blende

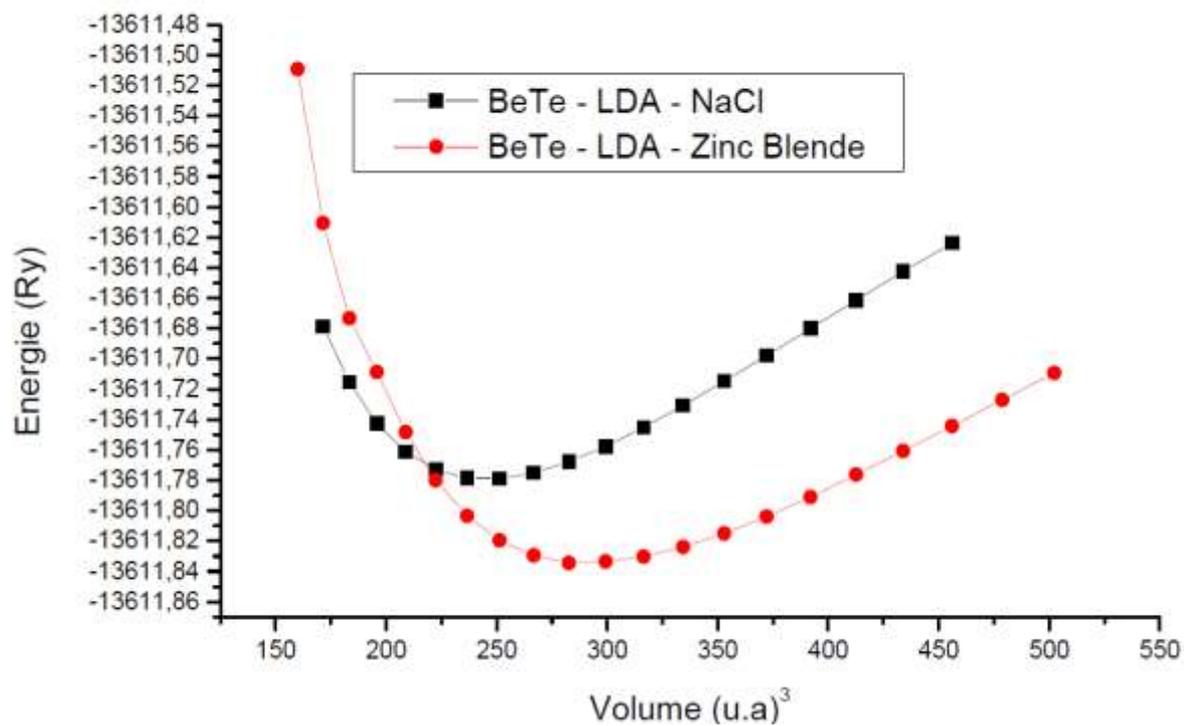


Figure (IV.3) : Variation de l'énergie totale de BeTe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV . 2 . Propriétés électroniques

IV . 2 . 1 . Structure de bandes

Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LMTO de BeSe, BeS et BeTe sont illustrées par les figures (IV.4), (IV.5) et (IV.6) . La forme des courbes est la même pour les composés .

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point X. Alors, la bande du gap de **BeSe** , **BeS** et **BeTe** est Γ -X gap indirect.

Les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour l'approximation (LDA) sont en accord avec d'autres calculs . Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Les énergies des bandes pour BeSe, BeS et BeTe sont données dans les tableaux (IV.7).

Nos valeurs des gaps sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales ou celles calculées empiriquement. Ceci est normal puisque nos calculs utilisent une méthode ab-initio.

		Nos travaux	Autres calcules	Expt
BeSe	$E_g (\Gamma^v \rightarrow X^c)$	2.77	2.39 [10]	4-4.5[1]
			2.31[11]	
BeS	$E_g (\Gamma^v \rightarrow X^c)$	3.18	2.75 [10]	>5.5[1]
			2.98[11]	
BeTe	$E_g (\Gamma^v \rightarrow X^c)$	2.033	1.8 [10]	2.7[1]
			1.6[11]	

Tableau (IV . 7) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BeSe , BeS et BeTe dans la structure zinc blende (énergie en eV)

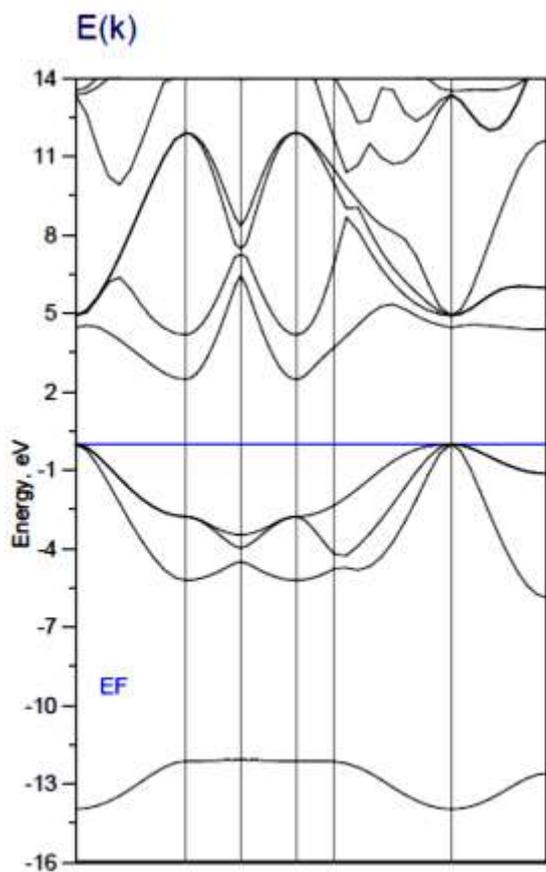


Figure IV.4: structure de bande de BeSe

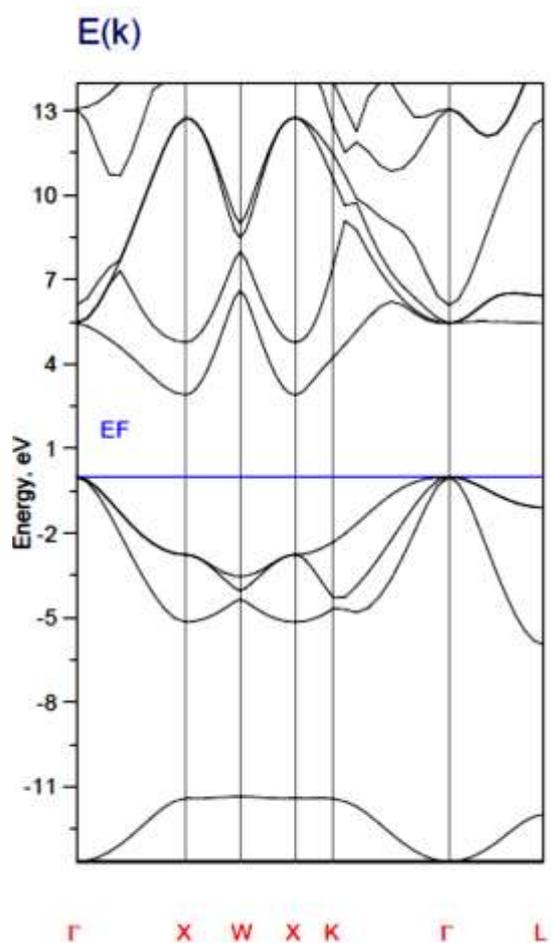


Figure IV.5: structure de bande de BeS.

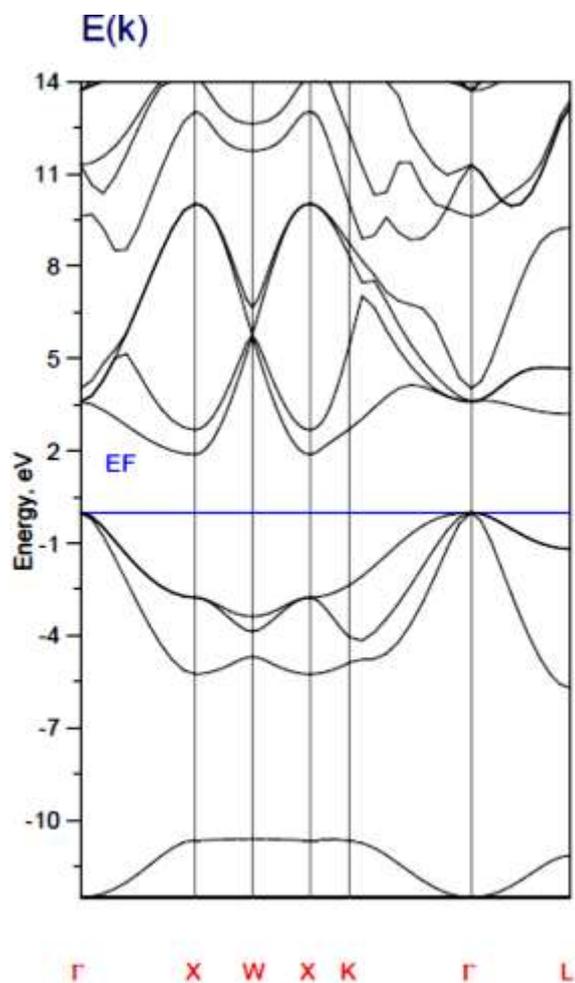


Figure IV.6: structure de bande de BeTe

IV . 2 . 2 .Densité d'états électroniques :

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type S,p,d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La région de la bande de valence de nos composés BeS, BeSe et BeTe, ainsi que des atomes constituant ces composés, est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. Les densités d'états totale et partielle représentées sur les figures IV-7, IV-8 et IV-9 montre bien que la région de la bande de valence de nos chalcogénures est divisée en trois ensembles. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s et p.

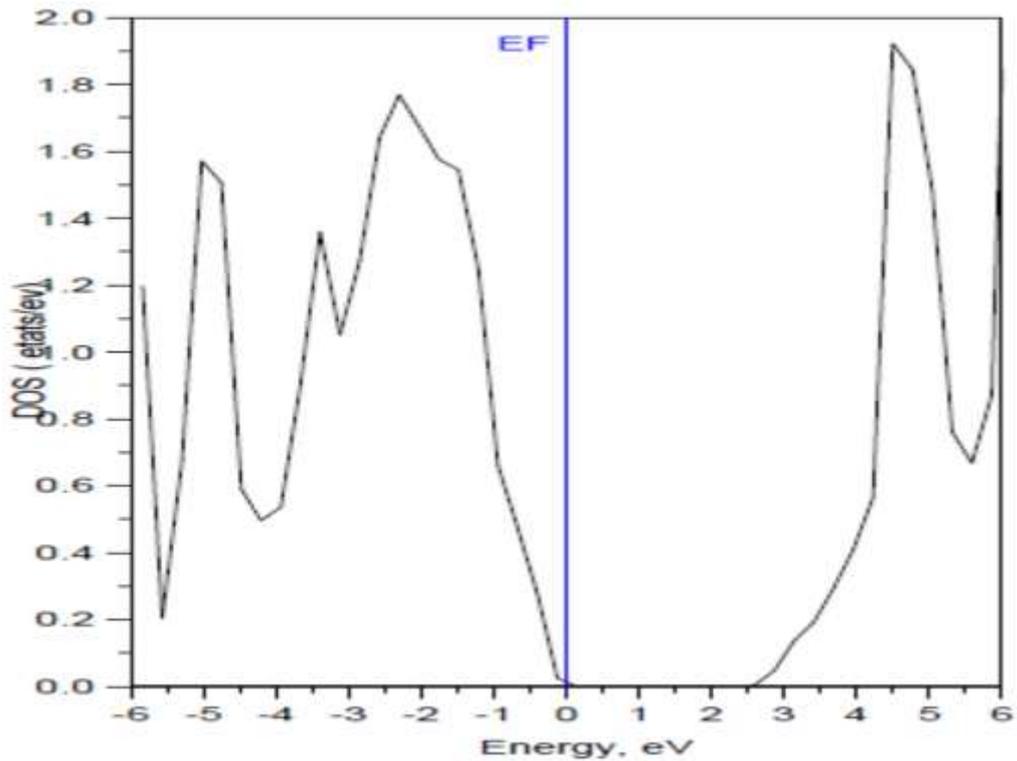


Figure IV-7 : Densités d'états électroniques totale pour le composé BeSe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

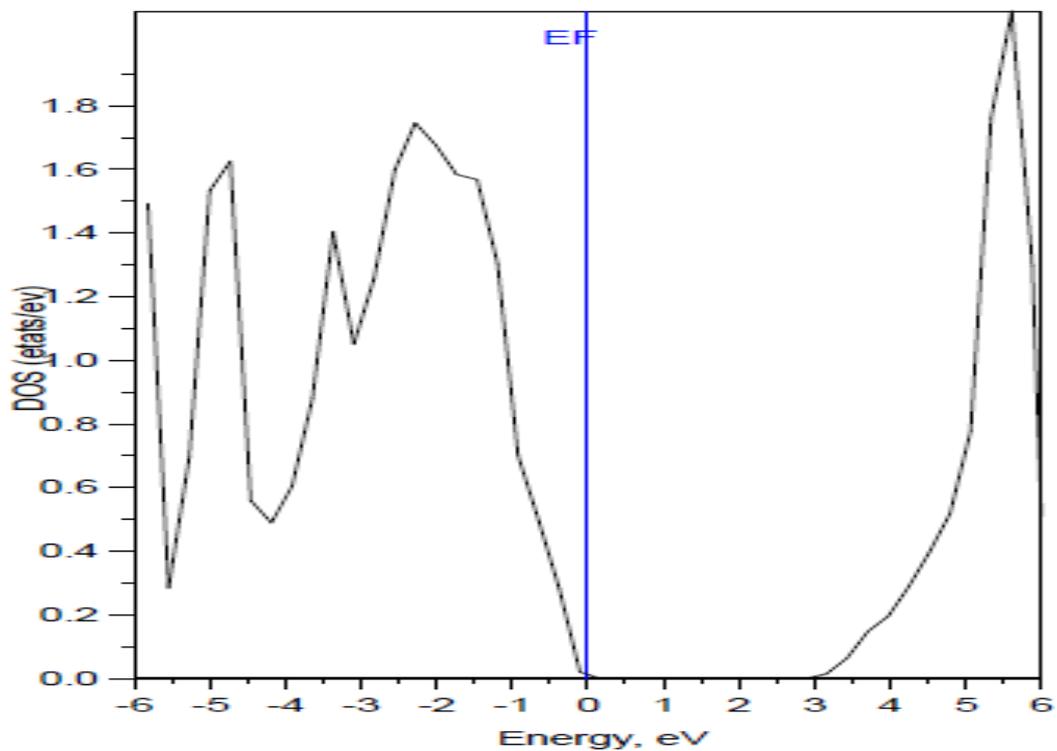


Figure IV-8 : Densités d'états électroniques totale pour le composé BeS (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

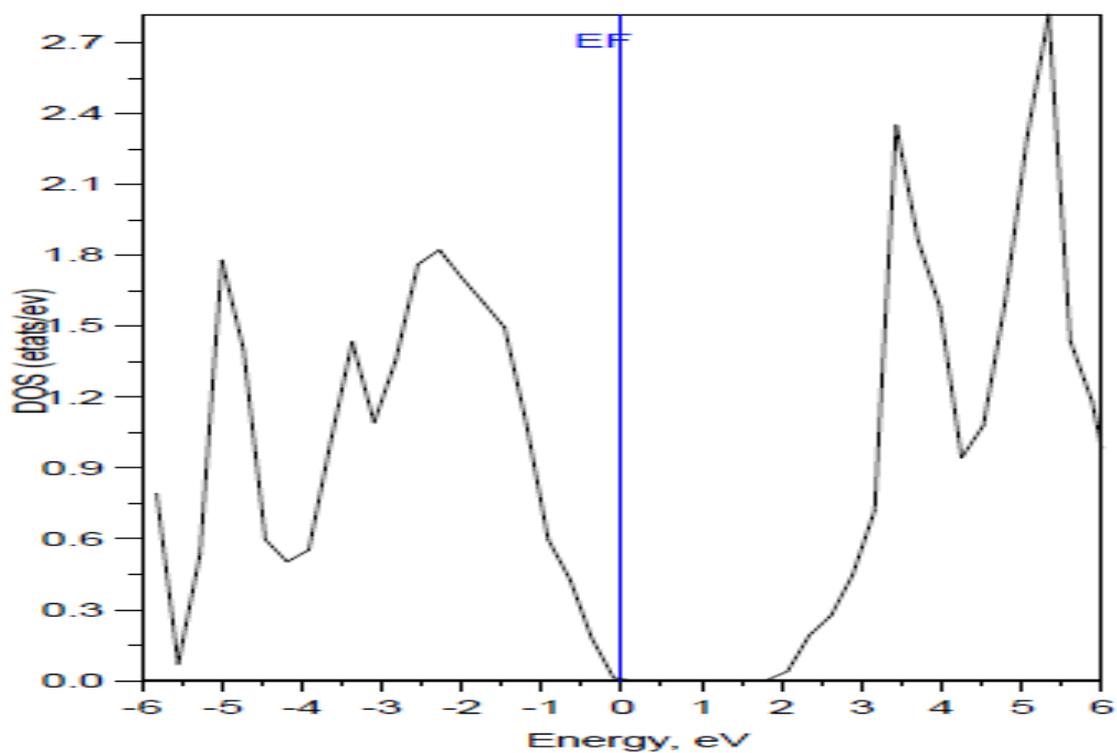


Figure IV-8 : Densités d'états électroniques totale pour le composé BeTe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés chalcogénure de béryllium BeX ($X = \text{S} ; \text{Se} ; \text{Te}$) étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure zinc blend dans l'étude dynamique. Ce mémoire a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des chalcogénures de béryllium (BeS , BeSe , BeTe). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui ont montré une bonne concordance avec les datas expérimentales.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite, montrant ainsi leur utilité dans le domaine photovoltaïque. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et densité d'états électroniques afin de d'approfondir notre compréhension de la composition chimique de nos composés ioniques. Ce travail représente une petite contribution de notre part, mais puisque le temps qui nous a été donné était court, nous aurions pu nous intéresser à l'étude de la stabilité de nos composés puisqu'ils nous montrent une tendance à se transformer de la phase zinc blend vers d'autres phases sous l'effet de la pression. Comme perspective, puisque ces composés binaires ; que sont nos chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ; présentent un fond d'écran pour des études très complexes telles que les alliages ternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ou le $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$), quaternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Se}$ ou le BeTe/ZnSe) voir plus

($\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}/\text{MgSe}$), et cela pour plusieurs familles avec différents espaces de groupe, il serait intéressant de faire une étude systématique du mécanisme de la transition de phase d'un point de vue liaison atomique qui peut être étudié via une analyse très complexe de la densité de charge comme a montré les derniers travaux sur le composé BeO [21].

BIBLIOGRAPHIE.**Bibliographie :**

- [1] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 52: 7058, 1995.
- [2] J. A. Vechten, *Phys. Rev.* 187, 1007, 1969.
- [3] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W.Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80, 792, 1996.
- [4] M. Nagelstraßer, H. Dröge, H. P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar, and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 58, 10394, 1998.
- [5] W. Zachariasen, *Z. Physik Chem. (Leipzig)* 119, 210; 440, 1926.
- [6] W. M. Yim, J. B. Dismukes, E. J. Stofko, R. J. Paff, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 501, 1972.
- [7] D. J. Stukel, *Phys. Rev. B* 2: 1852, 1970.
- [8] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Mujica, *Phys. Rev. B* 54: 11861, 1996.
- [9] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, *Solid State Commun.* 98: 741, 1996.
- [10] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, *Phys. Rev. B* 55: 14043 1997.
- [11] A. Fleszar and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 62: 2466, 2000.
- [12] N. Benosman, N. Amrane, S. Meçabih, and H. Aourag, *Physica B* 304: 214, 2001.
- [13] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü, and N. Günhan, *Phys. Rev. B* 70: 085206, 2004.
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [15] : J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, p 13244, 1992.
- [16] : F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1978, p 1257.
- [17] El Haj Hassan F, Akbarzadeh H. *Comput Mater Sci* 2006;53:423.
- [18] Rached D, Rabah M, Benkhetou N, Khenata R, Soudini B, Al-Douri Y, et al. *Compt Mater Sci* 2006;37:292.
- [19] Muñoz A, Rodríguez-Hernández P, Mujica A. *Phys Status Solidi B* 1996;198:439.
- [20] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. *phys. stat. sol. (b)*, 1–10 (2006).
- [21] J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.* 112, 9787 (2008).

Résumé

Les structurations de la matière à l'échelle nanométrique ont ouvert de large champs d'étude. L'analyse des propriétés structurales des nanostructures, de leur influence sur les propriétés électroniques représentent actuellement un défi de première importance.

Des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés structurales, électroniques de chalcogénures de béryllium Bes, Bese, BeTe, pour cela nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LMTO) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie de d'échange corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (LDA) en utilisant le paramétrage de Perdew

Mots clefs:

FP-LMTO, LDA, DFT, Structure électronique, Chalcogénures de béryllium.

ملخص

لقد فتحت تراكيب المادة على مقياس نانومتر مجالاً واسعاً للدراسة، ويشكل تحليل الخصائص الهيكلية للبنية النانوية وتأثيرها على الخصائص الإلكترونية حالياً تحدياً كبيراً.

تم إجراء حسابات Ab-initio على الخصائص الهيكلية والإلكترونية للكالكوجينيدات البريليوم Bes و Bese و BeTe، ولهذا استخدمنا طريقة الموجات المستوية المعززة والخطية (FP-LMTO) بناءً على شكلية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم وصف طاقة تبادل الارتباط في تقريب التدرج المعمم (LDA) باستخدام معلمات Perdew

الكلمات الدالة:

FP-LMTO، LDA، DFT، الهيكل الإلكتروني، كالكوجينيدات البريليوم.

Summary

The structures of matter at the nanometric scale have opened up a wide field of study. The analysis of the structural properties of nanostructures and their influence on electronic properties currently represent a major challenge.

Ab-initio calculations were carried out on the structural and electronic properties of beryllium chalcogenides Bes, Bese, BeTe, for this we used the method of augmented and linearized plane waves (FP-LMTO) based on the formalism of the theory of the density functional (DFT). The correlation exchange energy is described in the Generalized Gradient Approximation (LDA) using Perdew's parameterization.

Keywords:

FP-LMTO, LDA, DFT, Electronic structure, Beryllium chalcogenides.